

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335382

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14				
C 0 9 K 11/00		F 9280-4H		
11/56	C P C	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-132261

(22) 出願日 平成6年(1994)6月14日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 野間 幹弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 三上 明義

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

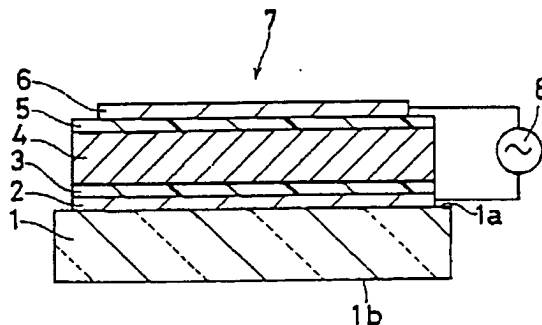
(74) 代理人 弁理士 西教 圭一郎

(54) 【発明の名称】 薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】 高い発光強度の紫外光を得る。

【構成】 透光性基板1の一方表面1aには、透明電極2、第1絶縁層3、EL発光層4、第2絶縁層5および金属電極6がこの順に積層される。EL発光層4の母材としては、一般式 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ で表される化合物が選ばれ、発光中心としてはGdまたはGd化合物が選ばれる。母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ は $0.33 \leq x < 1$ の範囲に選ばれ、また好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.8$ の範囲に選ばれる。したがって、母材のバンドギャップエネルギーが発光中心のバンドギャップエネルギーよりも大きくなり、発光した光が母材によって吸収されることがなくなって、高い発光強度の紫外光が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に少なくともEL発光層が配置され、前記EL発光層は母材と当該母材中に添加される発光中心とを含んで成る薄膜EL素子において、前記母材として、一般式 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ ) で表される化合物が選ばれ、前記発光中心として、GdまたはGd化合物が選ばれることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項2】 前記母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ が、 $0.33 \leq x < 1$ の範囲に選ばれることを特徴とする請求項1記載の薄膜EL素子。

【請求項3】 前記母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ が、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ の範囲に選ばれることを特徴とする請求項2記載の薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外領域（波長200nm～400nm）の発光が得られる薄膜EL（エレクトロルミネッセント）素子に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜EL素子は、エレクトロルミネッセンス（電界発光）現象を利用した自発光型のデバイスであり、平面・薄型のデバイスが実現できることから実用化に向けての検討、たとえばカラー表示を行う表示デバイスとしての検討が行われている。カラー表示を行うためには、高純度でかつ高輝度な赤、青、緑の発光が必要であるけれども、現行の薄膜EL素子では充分な青色発光が得られない。そこで高純度でかつ高輝度な青色発光を得る1つの手法として、紫外光を発光する薄膜EL素子と、PL（フォトルミネッセント）素子とを組合わせたデバイスが検討されている。

【0003】紫外光を発光する薄膜EL素子とPL素子とを組合わせたデバイスの例は、本件出願人による特公昭63-18319号公報に開示されている。該公報によれば、電界印加にตอบสนองして紫外領域のEL発光を生じるEL発光層を励起光源とし、前記EL発光層からの励起光の照射によってPL発光を生じるPL発光層を発光源とし、前記EL発光層とPL発光層とを重畳するように配置することによって、広範囲の発光色を任意に選定することのできる面発光素子が提供できる。EL発光層材料としては、 $ZnS:Gd$ または $ZnS:GdF_3$ などが用いられ、PL発光層材料としては、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YVO_4:Eu$ 、 $CaWO_4:Pd$ 、 $Sr_2P_2O_7:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $LaPO_4:Ce$ または $LaPO_4:Tb$ などが用いられる。

【0004】紫外光を発光するEL発光層材料としては、前記 $ZnS:Gd$ や $ZnS:GdF_3$ の他に、 $ZnF_2:Gd$ なども公知であり、このような材料は、たとえば「Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992)」(pp. 51～59)に記載されてい

る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような紫外光を発光するEL発光層とPL発光層とを組合わせたデバイスでは、充分なPL発光強度を得るためのEL発光強度が得られないという問題がある。前述した $ZnS:Gd$ または $ZnS:GdF_3$ を用いた薄膜EL素子では、実用化に対して充分なEL発光が得られず、このため前記面発光素子は実用化されていない。

【0006】また、前述した $ZnF_2:Gd$ を用いた薄膜EL素子は、発光寿命が比較的短く、さらに発光強度の安定性が低いことから、この材料についても実用化には至っていない。

【0007】本発明の目的は、発光強度の高い紫外光が得られる薄膜EL素子を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一対の電極間に少なくともEL発光層が配置され、前記EL発光層は母材と当該母材中に添加される発光中心とを含んで成る薄膜EL素子において、前記母材として、一般式 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ ) で表される化合物が選ばれ、前記発光中心として、GdまたはGd化合物が選ばれることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0009】また本発明は、前記母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ が、 $0.33 \leq x < 1$ の範囲に選ばれることを特徴とする。

【0010】また本発明は、前記母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ が、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ の範囲に選ばれることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明に従えば、一対の電極間に少なくともEL発光層が配置される薄膜EL素子の前記EL発光層を構成する母材として、一般式 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ ) で表される化合物を用い、発光中心としてGdまたはGd化合物を用いることによって、EL発光として紫外光が得られるとともに、発光波長帯域を変えることなく、母材の組成を自由に選ぶことができる。

【0012】また好ましくは、母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ が $0.33 \leq x < 1$ の範囲に選ばれる。これによって、母材のバンドギャップエネルギーが、発光中心となるGd原子のバンドギャップエネルギー（4.0eV相当）よりも大きくなる。一般に母材として用いられる材料は半導体であり、半導体にはそのバンドギャップエネルギーよりも高エネルギーの光を吸収するという性質があるけれども、前述したような比率に選ぶことによって、発光した光が母材によって吸収されることはなく、したがって高い発光強度の紫外光が得られる。

【0013】さらに好ましくは、前記組成比 $x$ は、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ の範囲に選ばれる。組成比 $x$ をこのような範囲に選ぶことによって、より高い発光強度の紫外光

が得られることが確認された。

【0014】このような高い発光強度の紫外光が得られる薄膜EL素子は、たとえばPL素子と組合わせて用いられ、電圧印加によってEL発光を生じる前記薄膜EL素子を励起光源とし、前記薄膜EL素子からの光によってPL発光を生じるPL素子を発光源として用いられる。このようなデバイスでは、励起光源とされる本発明の薄膜EL素子から高い発光強度の紫外光が生じるので、充分なPL発光強度が得られ、たとえば表示装置の発光表示部または光源として好適に用いられる。

【0015】

【実施例】図1は、本発明の一実施例である薄膜EL素子7の構成を示す断面図である。薄膜EL素子7は、透光性基板1、透明電極2、第1絶縁層3、EL発光層4、第2絶縁層5および金属電極6を含んで構成される。たとえばガラスで実現される透光性基板1の一方表面1aには、透明電極2が形成される。透明電極2は、たとえば200nmの膜厚のITO（インジウム錫酸化物）膜で実現される。透明電極2の表面には第1絶縁層3が形成される。第1絶縁層3は、たとえば200nmの膜厚に形成され、たとえば前記透明電極2上に形成されるSiO<sub>2</sub>膜と前記SiO<sub>2</sub>膜上に形成されるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜とから成る。

【0016】第1絶縁層3の表面には、EL発光層4が形成される。EL発光層4は、一般式Zn<sub>(1-x)</sub>Mg<sub>x</sub>S（0<x<1）で表される化合物を母材とし、当該母材中に少なくとも発光中心としてGdF<sub>3</sub>を添加したEL発光層材料から成る。EL発光層4は、たとえば800nmの膜厚に形成される。EL発光層4の表面には、第2絶縁層5が形成される。第2絶縁層5は、たとえば200nmの膜厚に形成され、たとえば前記EL発光層4上に形成されるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜と前記SiO<sub>2</sub>膜上に形成されるSiO<sub>2</sub>膜とから成る。第2絶縁層5の表面には、金属電極6が形成される。金属電極6は、たとえば150nmの膜厚のAl膜で実現される。

【0017】なお、前記透明電極2としては前述したITOの他に、AlをドーブしたZnOを用いてもよく、また第1および第2絶縁層3、5としては前述した材料の他に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを用いてもよい。透明電極2、第1絶縁層3、EL発光層4および第2絶縁層5とされる薄膜は、たとえばスパッタリング法、電子ビーム蒸着法などの薄膜形成法によって成膜される。また、金属電極6とされるAl薄膜は、たとえば抵抗加熱蒸着法によって成膜される。また、EL発光層4の発光中心としては、前述したGdF<sub>3</sub>などのGdのフッ化物の他に、Gdの塩化物を用いてもよく、また母材中にGd単体とF単体とを個別に添加してもよい。

【0018】このようにして形成される薄膜EL素子7の電極2、6を交流電源8に接続して、EL発光層4が発光し始める閾値電圧以上の交流電圧（たとえば200

V程度）を印加すると、EL発光層4でエレクトロルミネッセンス現象が生じる。この現象によって生じた光は、前記透光性基板1の一方表面1aとは反対の他方表面1b側から出射する。すなわち、EL発光層4で生じた光は、第1絶縁層3、透明電極2、透光性基板1の順に透過して出射する。なお、EL発光層4の第2絶縁層5側に出射した光は第2絶縁層5を透過して金属電極6で反射し、再び第2絶縁層5を透過して、EL発光層4、第1絶縁層3、透明電極2および透光性基板1の順に透過する。印加電圧が閾値電圧未満の時には、EL発光層4ではエレクトロルミネッセンス現象は生じない。したがって、印加電圧を制御することによって、発光／非発光状態を得ることができる。

【0019】前記EL発光層4は、たとえば以下のようにして作成される。ZnSとMgSとを（1-x）：xの比率（モル比）で混合する。この混合物に1モル%のGdF<sub>3</sub>を添加し、当該混合物を加圧成形した後、Arガス雰囲気中、900℃で1時間焼結処理し、ペレットを作成する。焼結することによって大部分のZnSとMgSとが化学反応してZn<sub>(1-x)</sub>Mg<sub>x</sub>S化合物となる。このようにして作成されたペレットを用いて電子ビーム蒸着法によってEL発光層4を成膜する。以下に、EL発光層4の母材であるZn<sub>(1-x)</sub>Mg<sub>x</sub>Sの組成比xの検討結果について説明する。

【0020】図2は、発光中心となるGd原子のエネルギー準位を示す図である。Gd原子の発光は、Gdの原子核を中心として回転運動している電子が内殻遷移するときに生じる。原子の状態は、4つの量子数n, l, mおよびsの組合わせで表される。ここで、nは主量子数、lは軌道角運動量の量子数、mは磁気量子数、sはスピン角運動量の量子数を表す。また、原子全体の状態は、全軌道角運動量L、全スピン角運動量Sおよび全角運動量Jを用いて、<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>の形で表される。なお、前記全軌道角運動量Lは、L=1, 2, 3, 4, 5, …に対応してS, P, D, F, G, H, …で表される。全軌道角運動量Lが大きいほどエネルギーが大きいことを意味している。

【0021】Gd原子の発光時には、原子全体の状態が<sup>8</sup>P<sub>7/2</sub>状態から<sup>8</sup>S状態へ遷移し、そのバンドギャップエネルギーは4.0eVである。また、生じる光は、310nmの波長の紫外光である。このような内容は、「物性1963年7月号」（pp. 387~397）、および「応用物理第40巻第6号（1971）」（pp. 669~678）に記載されている。

【0022】Gd原子の発光は電子の内殻遷移によって生じるので、Gd原子近傍の母材原子の種類による発光波長帯域の変化がほとんどない。したがって発光波長帯域を変えることなく、母材の組成を自由に選ぶことができる。

【0023】一般に、母材として用いられる材料は半導

体であり、半導体にはそのバンドギャップエネルギーよりも高エネルギーの波長の光を吸収する性質がある。したがって、Gd原子の発光を効率よく取出すためには、Gd原子のバンドギャップエネルギー(4.0 eV)以上のバンドギャップエネルギーを有する母材を選ぶのが好ましい。

【0024】本実施例のEL発光層4の母材となるZnSおよびMgSのうちのMgSはZnSと同じ閃亜鉛鉱型の結晶系を有し、そのバンドギャップエネルギーは4.6 eVである。また、MgSはZnSと混晶を作る。このため、母材中のZnとMgの比率を変えることによって、母材のバンドギャップエネルギーを制御することができる。このような内容は、たとえば「Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993)」(pp. 678~680)に記載されている。このことから、EL発光層中の $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ の組成比を変えることによって、母材のバンドギャップエネルギーをGd原子のバンドギャップエネルギーよりも大きくすることができる。

【0025】図3は、 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ の組成比 $x$ と、バンドギャップエネルギーとの関係を示すグラフである。横軸は、組成比 $x$ を示し、縦軸はバンドギャップエネルギーを表す。組成比 $x=0$ はZnSの場合を示し、組成比 $x=1$ はMgSの場合を示す。 $x=0$ のとき、すなわちZnSのときのバンドギャップエネルギーは3.7 eVであり、 $x=1$ のとき、すなわちMgSのときのバンドギャップエネルギーは4.6 eVである。バンドギャップエネルギーは、ZnとMgとの比率に対してほぼ直線的に変化するので、母材である $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ のバンドギャップエネルギー $E_g$ は、 $E_g=0.9x+3.7$ で求められる。このことから、 $E_g$ が4.0 eVとなる組成比 $x$ は0.33であることがわかり、 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ の組成比 $x$ を0.33 $\leq x < 1$ の範囲に選ぶことが好ましい。

【0026】図4は、 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ の組成比 $x$ と、作成された薄膜EL素子7の発光強度との関係を示すグラフである。この結果から、組成比 $x$ が0.4 $\leq x \leq$  0.8の範囲のとき、特に優れた発光強度が得られることが確認された。

【0027】図5は、 $Zn_{0.4}Mg_{0.6}S$  ( $x=0.6$ )で表される化合物を母材としたときの薄膜EL素子7の発光スペクトルを示すグラフである。図示されるように紫外領域内の310 nmに最も強いピークを有する発光が得られることが確認された。

【0028】図6は、本発明に基づく薄膜EL素子とPL素子とを組合わせることによって作成される面発光素子18の構成を示す断面図である。面発光素子18は透光性基板11、PL発光層12、透明電極13、第1絶縁層14、EL発光層15、第2絶縁層16および金属電極17を含んで構成される。たとえばガラスで実現される透光性基板11の一方表面11aには、PL発光層

12が形成される。PL発光層12は、紫外光によって可視光帯域の蛍光を生じる性質を有する材料を既知の薄膜形成法で成膜して作成される。用いられる材料としては、前記性質を有する種々の蛍光体材料が挙げられ、たとえば、赤色発光材料としてはEuをドープした $Y_2O_3$ 、Euをドープした $YVO_4$ が挙げられ、青色発光材料としてはPdをドープした $CaWO_4$ 、Euをドープした $Si_2P_2O_7$ が挙げられ、緑色発光材料としてはMnをドープした $Zn_2SiO_4$ 、CeまたはTbをドープした $LaPO_4$ が挙げられる。

【0029】PL発光層12が形成された透光性基板11の一方表面11aには、前記PL発光層12を覆って透明電極13が形成され、透明電極13上には、第1絶縁層14、EL発光層15、第2絶縁層16および金属電極17がこの順に形成される。透明電極13、第1絶縁層14、EL発光層15、第2絶縁層16および金属電極17は、前述した薄膜EL素子7の透明電極2、第1絶縁層3、EL発光層4、第2絶縁層5、および金属電極6と同様に形成される。

【0030】このようにして形成される面発光素子18は、EL発光層15を励起光源とし、PL発光層12を発光源としたものであり、EL発光層15からの励起光によってPL発光層12が発光する。EL発光層15は、本実施例に基づいて形成されるので、強い発光強度の紫外光が生じる。したがって、比較的強いPL発光強度を得ることができる。

【0031】なお、特開平3-207786号公報には、EL発光層の母材として $Zn_{(1-x)}Mg_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )を用い、発光中心として $Pr^{3+}$ を用いた例が開示されているけれども、これは可視光領域の白色発光を得ることを目的としたものであり、本件の高い発光強度の紫外光を得るものとは異なるものである。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、EL発光層の母材として一般式 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ )で表される化合物が選ばれ、発光中心としてGdまたはGd化合物が選ばれる。また好ましくは、前記母材として選ばれる化合物の組成比 $x$ は0.33 $\leq x < 1$ の範囲に選ばれ、さらに好ましくは0.4 $\leq x \leq$  0.8の範囲に選ばれる。したがって、母材のバンドギャップエネルギーが発光中心のバンドギャップエネルギーよりも大きくなり、発光した光が母材によって吸収されることはなく、高い発光強度の紫外光を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である薄膜EL素子7の構成を示す断面図である。

【図2】Gd原子のエネルギー準位を示す図である。

【図3】 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ の組成比 $x$ と、バンドギャップエネルギーとの関係を示すグラフである。

【図4】前記組成比 $x$ と薄膜EL素子7の発光強度との

7

8

関係を示すグラフである。

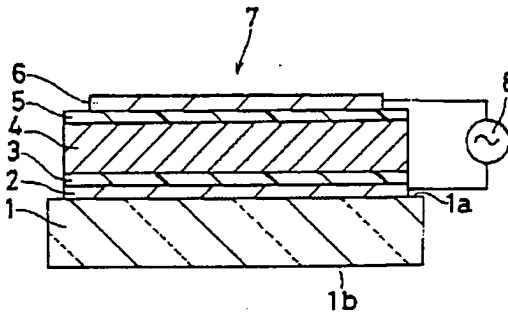
【図5】  $Zn_{0.4}Mg_{0.6}S$  で表される化合物を母材として用いた時の薄膜EL素子7の発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】 本発明に基づく薄膜EL素子とPL素子とを組み合わせることによって作成される面発光素子18の構成を示す断面図である。

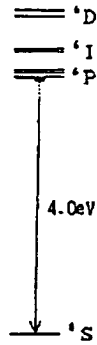
【符号の説明】

- 1, 11 透光性基板
- 2, 13 透明電極
- 3, 14 第1絶縁層
- 4, 15 EL発光層
- 5, 16 第2絶縁層
- 6, 17 金属電極
- 7 薄膜EL素子

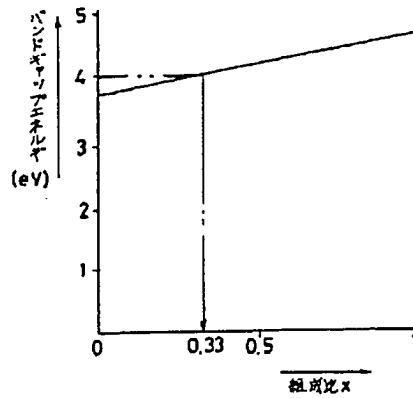
【図1】



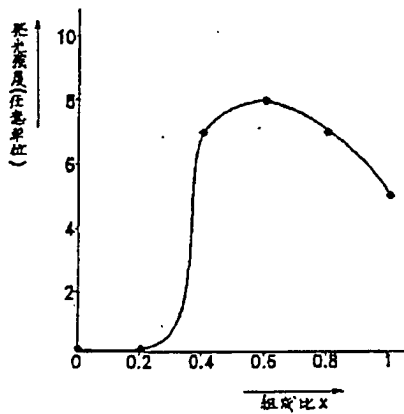
【図2】



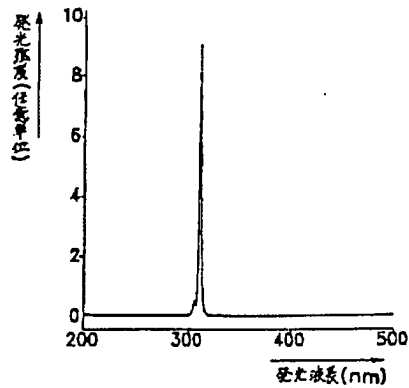
【図3】



【図4】



【図5】



(6)

特開平7-335382

【図6】

